

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Offenlegungsschrift 1 470 487

Aktenzeichen: P 14 70 487.1 (B 69556)

Anmeldetag: 9. November 1962

Offenlegungstag: 19. Dezember 1968

Ausstellungsriorität: —

Unionspriorität

Datum: 24. November 1961

Land: Großbritannien

Aktenzeichen: 42093

Bezeichnung: Verfahren zur Entschwefelung von kohlenwasserstoffhaltigen Materialien

Zusatz zu: —

Ausscheidung aus: —

Anmelder: The British Petroleum Company Ltd., London

Vertreter: Kreisler, Dr.-Ing. Andreas von; Schönwald, Dr.-Ing. Karl; Meyer, Dr.-Ing. Theodor; Fues, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. J. F.; Patentanwälte, 5000 Köln

Als Erfinder benannt: Ford, John Frederick; Rayne, Timothy Arrowsmith; Adlington, Dennis George; Sunbury (Großbritannien)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 4. 3. 1968

DT 1 470 487

Dr.-Ing. von
Dr.-Ing. Th. Meyer Dr.-Ing. Dipl.-Chem. Alek von ~~Wittig~~ den 2.11.1962
Dipl.-Chem. Carola Keller Dr.-Ing. Klöpfer Fa/ix 1470487
Köln, Deichmannhaus

The British Petroleum Company Limited,
Britannia House, Finsbury Circus, London, E.C.2 (England).

Verfahren zur Entschwefelung von kohlenwasserstoffhaltigen Materialien

Die Erfindung bezieht sich auf die Entschwefelung von Kohlenwasserstoffen, beispielsweise von aus Erdöl stammenden Kohlenwasserstoffen, insbesondere von hochmolekularen Erdölfraktionen.

Die Anwesenheit von Schwefel oder schwefelhaltigen Verbindungen in Rohölen, Destillaten und Rückständen ist gewöhnlich äußerst unerwünscht. Viele wertvolle Eigenschaften dieser Materialien werden durch die Anwesenheit von Schwefelverbindungen stark beeinträchtigt, so daß ihr Handelswert sinkt.

Eisher wurden zahlreiche Verfahren angewendet, um die unerwünschten Schwefelverbindungen entweder zu entfernen oder sie in unschädlichere Formen umzuwandeln. Bei einem dieser Verfahren wird eine Extraktion mit einem flüssigen Lösungsmittel, wie Schwefelsäure, Schwefeldioxyd, Furfurol u.dgl., vorgenommen. Bei einem anderen Verfahrenstyp werden die Schwefelverbindungen durch Adsorption an geeigneten Stoffen, z.B. aktiviertem Bauxit, Aktivkohle oder aktiviertem Ton, entfernt. Bei einem weiteren Verfahren werden die unerwünschten Formen der Schwefelverbindungen, z.B. Mercaptane, durch verschiedene chemische Behandlungen, z.B. mit Plumbit.

BAD ORIGINAL

809813/1031

Neue Unterlagen (Art. 7 II Abs. 2 Nr. 1 Satz 3 des Änderungsgez. v. 4. 9. 1956)

Hypochlorit und Kupferchlorid, in weniger schädliche Formen, wie Disulfide und Polysulfide, umgewandelt. Die vorstehend genannten Verfahren werden besonders zur Behandlung von Benzinfractionen angewendet. Bei Einsatzmaterialien von hohem Molekulargewicht liegt ein großer Teil des Materials in Form von Molekülen vor, die wenigstens ein Schwefelatom enthalten, und besonders bei selektiven Trennverfahren würde dieser Anteil entfernt, so daß die Produktausbeute niedrig wäre.

Bei einer weiteren Verfahrensart, der hydrokatalytischen Entschwefelung, die sich als besonders vorteilhaft für die Behandlung von Mitteldestillatfraktionen, wie Gasölen, erwies, wird das Material gewöhnlich mit Wasserstoff unter Druck und bei erhöhter Temperatur über einen geeigneten Katalysator geleitet, wobei die Schwefelatome in Form von Schwefelwasserstoff aus den schwefelhaltigen Verbindungen entfernt werden. Diese Verfahrensart bezweckt die Lösung der Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen in den schwefelhaltigen Verbindungen, wobei der Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff entfernt und gleichzeitig die als Folge der Entschwefelungsreaktion verbliebenen Kohlenwasserstofffragmente hydriert werden. Es zeigte sich jedoch, daß zur Erzielung einer wesentlichen Senkung des Schwefelgehalts von hochmolekularem Material, beispielsweise von Rückstandsheizölen, scharfe Bedingungen für die Behandlung mit Wasserstoff erforderlich sind und die Lebensdauer des Katalysators durch Bildung von Ablagerungen verkürzt wird. Geeignete hydrokatalytische Entschwefelungsverfahren sind der normale Hydrofining-Prozeß, bei dem Wasserstoff verbraucht wird, und der "Autofining"-Prozeß, bei dem kein Netto-Wasserstoffverbrauch auftritt.

In der deutschen Patentschrift (Patentanmeldung B 64 859 IVc/23b) der Anmelderin wurde ferner vorgeschlagen, schwefelhaltige Kohlenwasserstoffe oxydativ zu entschwefeln, indem sie einer selektiven Oxydationsreaktion unterworfen würden, in der die schwefelhaltigen Verbindungen selektiv

angegriffen werden, worauf das oxydiert Material einer thermischen Zersetzung unterworfen wird, durch die der Schwefel in Form von schwefeligen Gas entfernt wird.

Nach dem Verfahren gemäß der Erfindung werden schwefelhaltige Kohlenwasserstoffe entschwefelt, indem sie nacheinander einer oxydativen Entschwefelung und einer hydrokatalytischen Entschwefelung entweder in dieser oder in umgekehrter Reihenfolge unterworfen werden.

Das Verfahren gemäß der Erfindung eignet sich besonders zur Entschwefelung von Erdölfraktionen, die wenigstens zum Teil aus über 25°C niedendem Material bestehen, beispielsweise Rohöl und Rückstande der Atmosphären- und Vakuumdestillation, die Schwefel in Mengen von 1% oder mehr enthalten können.

Für die Oxydationsstufe der oxydativen Entschwefelung eignen sich eine Reihe von Oxydationsmitteln, z.B. organische und anorganische Peroxyde, Hydroperoxyde, organische und anorganische Peroxide, Chlor, Stickoxyde, Ozon und vorzugsweise – aufgrund ihrer niedrigen Kosten – molekularer Sauerstoff oder Luft. Darüber hinaus kann der molekulare Sauerstoff in der Luft durch geeignete Stoffe aktiviert werden, beispielsweise durch Metalle der Gruppen 5A und 8 des Periodischen Systems oder ihre Salze oder Oxyde, insbesondere Platin, Palladium, Nickel und Vanadium. Diese Aktivatoren können auf geeignete Trägermaterialien, wie Aluminiumoxyd, Kalk-Soda oder Aktivkohle, aufgebracht sein. In Fällen, in denen das Trägermaterial saure und daher spaltende Eigenschaften hat, wie beispielsweise Aluminiumoxyd, können diese Eigenschaften durch Behandlung mit einem Alkalimetall, insbesondere Natrium, oder mit einer Ammoniumverbindung modifiziert werden. Durch die genannten Aktivatoren wird die selektive Oxydation verbessert und ferner die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, so daß die selektive Oxydation in kürzerer Zeit oder bei niedrigerer Temperatur durchgeführt werden kann. Die für die selektive Oxydation erforderlichen

BAD ORIGINAL

809813/1031

bevorzugten Bedingungen hängen sowohl von dem zu behandelnden Material als auch von den angewendeten Oxydationsmitteln ab, im allgemeinen kommen jedoch Temperaturen im Bereich von 80 bis 180° bei einer Oxydationsmittelmenge, die 1 bis 6 aktiven Sauerstoffatomen pro Schwefelatom im Einsatzmaterial entspricht, für eine Zeit von 1/2 bis 20 Stunden zur Anwendung. Bei Verwendung von molekularem Sauerstoff oder Luft als Oxydationsmittel sind Temperaturen im Bereich von 130 bis 180° und Behandlungsdauern von 2 bis 20 Stunden geeignet.

In der zweiten Stufe der oxydativen Entschwefelung werden die oxydierten Schwefelverbindungen entfernt, und zwar vorzugsweise durch thermische Zersetzung, die bei Temperaturen über 200°, vorzugsweise über 250°, insbesondere im Bereich von 300 bis 400°, für eine so lange Zeit durchgeführt wird, daß die Abgabe praktisch aller gasförmigen Zersetzungprodukte gewährleistet ist. Diese Zeit kann im Bereich von 1/2 bis 5 Stunden liegen und beträgt vorzugsweise 1/2 bis 2 Stunden. Unter diesen Bedingungen werden die oxydierten Schwefelverbindungen zersetzt, wobei der Schwefel hauptsächlich als SO₂ frei wird, jedoch werden bei höheren Temperaturen im Bereich von 300° und darüber auch zunehmende H₂S-Mengen frei. Die thermische Zersetzung kann in Gegenwart geeigneter aktivierender Stoffe in Form von porösen Feststoffen mit sauren oder basischen Eigenschaften durchgeführt werden. Geeignet sind beispielsweise Ferrioxyd auf Aluminiumoxyd, Bauxit, Thoriumoxyd auf Bimsstein, Siliciumdioxid-Aluminiumoxyd, Kalk-Soda und saures Natriumphosphat auf Kohle. Vorzugsweise wird bei der thermischen Zersetzung eine geringe Menge eines inerten Trägergases, z.B. Stickstoff, durch das Reaktionsgemisch geleitet, um örtliche Überhitzung zu verhindern sowie die gasförmigen Zersetzungprodukte zu entfernen.

Die hydrokatalytische Entschwefelung kann unter verhältnismäßig milden Bedingungen durchgeführt werden. Der Katalysator kann als Festbett, Fließbett oder Wirbelschicht zum

Einsatz kommen. Vorzugswise wird mit einem Festbett unter solchen Bedingungen gearbeitet, daß eine Regenerierung des Katalysators erst nach verhältnismäßig langen Betriebszeiten erforderlich ist, beispielsweise bei Temperaturen im Bereich von 260 bis 482°, vorzugsweise von 343 bis 427°, Drucken im Bereich von 8 bis 176 kg/cm², vorzugsweise von 36 bis 106 kg/cm², Raumgeschwindigkeiten im Bereich von 0,1 bis 10 V/V/Std., vorzugsweise von 0,5 bis 4 V/V/Std., und Wasserstoffkreislaufmengen von 90 bis 900 m³/m³. Als Katalysatoren eignen sich Metalle der Gruppe 6a oder 8 oder ihre Oxyde oder Sulfide allein oder in Mischung auf einem als Träger dienenden feuerfesten Oxyd, beispielsweise Aluminiumoxyd. Besonders bevorzugt als Katalysator wird ein Gemisch von Kobalt und Molybdän auf Aluminiumoxyd, das 1 bis 10 Gew.-% Kobaltoxyd (gerechnet als CoO) und 5 bis 40 Gew.-% Molybdänoxyd (gerechnet als MoO₃) enthält.

Es hat sich gezeigt, daß bei aufeinanderfolgender Anwendung einer oxydativen Entschwefelung und einer hydrokatalytischen Entschwefelung der erreichte Entschwefelungsgrad bedeutend höher ist, als wenn das Ausgangsmaterial entweder zweimal hintereinander einer oxydativen Entschwefelung oder zweimal hintereinander einer hydrokatalytischen Entschwefelung unterworfen wird. Dieses bessere Ergebnis ist ferner unabhängig von der Reihenfolge, in der die Stufen durchgeführt werden. Hieraus ergibt sich, daß die Schwefelverbindungen, die unter oxydativen und hydrokatalytischen Bedingungen am leichtesten angegriffen werden, jeweils verschieden sind, und daß durch Anwendung beider Prozesse ein synergistischer Effekt erreicht wird. Es ist natürlich zweckmäßig, daß bei Durchführung der oxydativen Stufe an erster Stelle der bekannte freie Sauerstoff vor der hydrokatalytischen Stufe aus den Kohlenwasserstoffen entfernt wird. Eine Schicht während der thermischen Zersetzung ist in allen der oxydativen Stufe. Ebenso ist bei Durchführung der hydrokatalytischen Stufe an erster Stelle stets vorzusehen, daß freier Sauerstoff vor der Oxydationsstufe zu entfernen.

BAD ORIGINAL

1470487
Ano 10/1968

Die Erfindung wird durch das folgende Beispiel veranschaulicht. Bei den dort beschriebenen Vergleichsversuchen wird ein 4 Gew.-% Schwefel enthaltender Rückstand der Atmosphärendestillation von Kuwait-Rohöl wie folgt behandelt:

- 1) Oxydative Entschwefelung mit anschließender hydrokatalytischer Entschwefelung;
- 2) hydrokatalytische Entschwefelung mit anschließender oxydativer Entschwefelung;
- 3) zwei aufeinanderfolgende oxydative Entschwefelungen und
- 4) zwei aufeinanderfolgende hydrokatalytische Entschwefelungen.

Die in jeder oxydativen Entschwefelungsstufe angewendeten Bedingungen sind nachstehend in Tabelle 1 genannt.

Tabelle 1

Oxydation:

Rückstand	2 Gew.-Teile
Toluol	2 " "
Eisessig	1 Gew.-Teil
Wasserstoffperoxyd (30%ig, Gew.-/Vol.)	Menge entsprechend 6 aktiven Sauerstoffatomen pro Schwefelatom

Thermische Behandlung:

Temperatur	370°
Zeit	1 Stunde
Katalysator	Siliciumdioxyc-Aluminumsoryc (8 Gew.-%)

*Gemisch aus Essigsäure und Wasserstoffperoxyd wurde dem Gemisch aus Toluol und Rückstand zugegeben.

Die in jeder hydrokatalytischen Entschwefelungsstufe angewendeten Bedingungen sind nachstehend in Tabelle 2 genannt.

BAD ORIGINAL

Tabelle 2

Katalysator: 2,0 Gew.-% Kobalt und 16,5 Gew.-% Polybdän auf γ -Aluminiumoxyd
Temperatur: 393°C
Druck: 71 bar/cm²
Krautgeschwindigkeit: 1,0 - 1,5 V/V/Std.
H₂-Menge: 180 m³/m³

Die Ergebnisse sind nachstehend in den Tabellen 3 bis 6 aufgeführt.

Tabelle 3

Behandlung	S c h w e f e l		
	Im Öl verbliebene Menge, Teile/100 Teile Öl	Entfernte Menge, Teile/100 Teile Öl	Entfernte Menge in %, bezogen auf unbehandeltes Ausgangsmaterial
Unbehandelt	4,0	-	-
Nur oxydativ entschwefelt	2,8	1,2	30
Oxydativ und dann hydrokatalytisch entschwefelt	1,6	1,2	30
Insgesamt	-	2,4	60

Tabelle 4

Unbehandelt	4,0	-	-
Nur hydrokatalytisch entschwefelt	2,8	1,2	30
Hydrokatalytisch und dann oxydativ entschwefelt	1,6	1,2	30
Insgesamt	-	2,4	60

Tabelle 5

Unbehandelt	4,0	-	-
1. oxydative Entschwefelung	2,9	1,1	27
2. oxydative Entschwefelung	2,4	0,5	13
Insgesamt	-	1,6	40

Tabelle 6

Behandlung	Schwefel		
	Entfernte Länge, Teile/100 Teile	Entfernte Länge, Teile/100 Teile	Entfernte Länge in %, bezogen auf unbehandeltes Ausgangsmaterial
unbehandelt	4,0	-	-
1. hydrokataly- tische Ent- schwefelung	2,8	1,2	30
2. hydrokataly- tische Ent- schwefelung	2,2	0,6	15
Insgesamt	-	1,3	45

BAD ORIGINAL

809813/1031

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Entschwefelung von schwefelhaltigen technischen Kohlenwasserstoffgemischen unter Mitverwendung sauerstoffhaltiger Gase oder sauerstoffabgebender Agenzien, dadurch gekennzeichnet, daß man mehrstufig arbeitet und das Kohlenwasserstoffgemisch zusätzlich zu der selektiven Oxydation der schwefelhaltigen Verbindungen einer thermischen Zersetzung sowie einer üblichen hydrokatalytischen Entschwefelung unterzieht und die entstehenden schwefelhaltigen Gase entfernt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die oxydative Entschwefelung vor der hydrokatalytischen Entschwefelung durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrokatalytische Entschwefelung vor der oxydativen Entschwefelung durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Erdölfraktionen dem Verfahren unterworfen werden, die wenigstens teilweise über etwa 250°C siedendes Material enthalten.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Erdölfraktionen mit 1 Gew.-% oder mehr Schwefel dem Verfahren unterworfen werden.
6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in der Oxydationsstufe Molekularsauerstoff oder Luft als Oxydationsmittel verwendet wird.
7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in der Oxydationsstufe mit Katalysatoren gearbeitet wird, die Metalle, Metallsalze oder Oxyde der Elemente der Gruppen 5 A oder 8 des Periodischen Systems auf einem Träger enthalten.

BAD ORIGINAL

Neue Unterlagen (Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 Satz 3 des Änderungsges. v. 4. 9. 1967)

809813/1031

8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrokatalytische Entschwefelung in Gegenwart von Katalysatoren durchgeführt wird, die Metalle, Metallocyde oder -sulfide der Elemente der Gruppen 6 A oder 8 des Periodischen Systems auf einen feuerfesten Oxydträger enthalten.